

# MANUFACTURING METHOD OF LAMINATED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND DISPLAY DEVICE

Patent number: JP2005251529  
 Publication date: 2005-09-15  
 Inventor: ISHIDA KOUHEI  
 Applicant: SEIKO EPSON CORP  
 Classification:

- international: *H05B33/10; B05D1/26; B05D5/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/10; B05D1/26; B05D5/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/10; B05D1/26; B05D5/06; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22*

- european:

Application number: JP20040059307 20040303

Priority number(s): JP20040059307 20040303

Also published as:



US2005196526 (A)  
 CN1665357 (A)

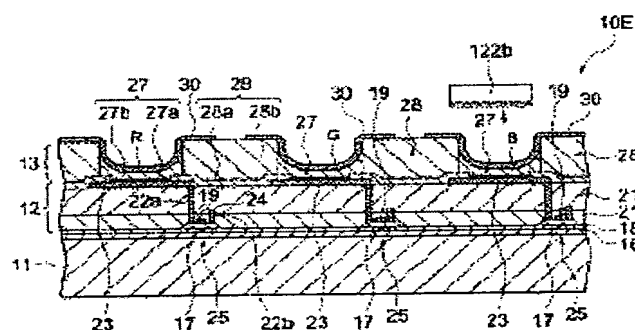
Report a data error he

## Abstract of JP2005251529

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method with a high production rate of an organic EL element made by each light-emitting layer being separated by a charge generation layer at least made of one layer in a laminated organic EL element having at least one layer of light-emitting unit between an anode and a cathode facing each other.

**SOLUTION:** In the manufacturing method of a laminated organic electroluminescent element including at least one light-emitting layer between a transparent anode and a cathode facing each other and a plurality of light-emitting units separated by charge generation layers made of at least one layer, at least one of the charge generation layers is formed using a discharge device, and a display device is equipped with the laminated type organic EL elements obtained by this manufacturing method.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

JP 2005-251529 A 2005.9.15

(11) 特許出願公開番号

特開2005-251529

(P 2 0 0 5 - 2 5 1 5 2 9 A)

(43) 公開日 平成17年9月15日 (2005.9.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H 0 5 B 33/10  
B 0 5 D 1/26  
B 0 5 D 5/06  
H 0 5 B 33/12  
H 0 5 B 33/14

F I

H 0 5 B 33/10  
B 0 5 D 1/26  
B 0 5 D 5/06  
H 0 5 B 33/12  
H 0 5 B 33/14

Z  
B  
B  
A

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7  
4 D 0 7 5

審査請求 有 請求項の数13 O L (全20頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-59307 (P2004-59307)  
(22) 出願日 平成16年3月3日 (2004.3.3)

(71) 出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(74) 代理人 100095728  
弁理士 上柳 雅彦  
(74) 代理人 100107076  
弁理士 藤綱 英吉  
(74) 代理人 100107261  
弁理士 須澤 修  
(72) 発明者 石田 紘平  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 BA05 BA06 DA01  
DA06 DB03 FA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及び表示装置

(57) 【要約】

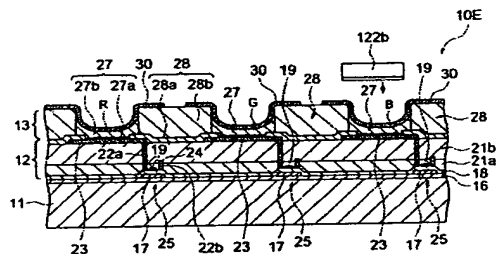
【課題】

対向する陽極電極と陰極電極との間に少なくとも一層の発光ユニットを有する積層型有機EL素子において、各発光層が少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られてなる有機EL素子を、高い生産効率で製造する方法を提供する。

【解決手段】

対向する透明陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含み、かつ、少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られた発光ユニットを複数個有する積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記電荷発生層の少なくとも一つを吐出装置を用いて形成することを特徴とする積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法、及びこの製造方法により得られる積層型有機EL素子を備える表示装置。

【選択図】 図11



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

対向する透明陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含み、かつ、少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られた発光ユニットを複数個有する積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記電荷発生層の少なくとも一つを吐出装置を用いて形成することを特徴とする積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項2】

1.  $0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気絶縁層である電荷発生層を形成することを特徴とする請求項1に記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法 10

## 【請求項3】

可視光の透過率が50%以上の層である電荷発生層を形成することを特徴とする請求項1または2に記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項4】

異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、該2種類の物質間で酸化還元反応によるラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成してなる電荷発生層を形成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項5】

20

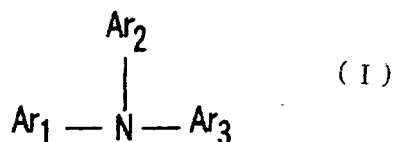
(a) イオン化ポテンシャルが5.7 eVより小さく、電子供与性を有する有機化合物と、(b) 前記(a)の有機化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成しうる無機物質及び／若しくは有機物質とからなる積層体又は混合層からなり、前記(a)成分と(b)成分との間で酸化還元反応による電荷移動錯体が形成してなる電荷発生層を形成することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項6】

前記(a)成分として、一般式(I)：

## 【化1】

30



(式中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 及び $\text{Ar}_3$ は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表す。)で示されるアリールアミン化合物を用いることを特徴とする請求項5に記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項7】

前記(b)成分の無機物質として、金属酸化物を用いることを特徴とする請求項5または6に記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。 40

## 【請求項8】

前記(b)成分の無機物質として、金属ハロゲン化物を用いることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項9】

前記(b)成分の有機物質として、少なくとも1個のフッ素を置換基として有し、電子受容性を有する有機化合物を用いることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【請求項10】

前記(b)成分の有機物質として、少なくとも1個のシアノ基を置換基として有し、電 50

子受容性を有する有機化合物を用いることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 1 1】

前記発光ユニットを吐出装置を用いて形成することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 1 2】

前記発光ユニットが正孔注入／輸送層と発光層とからなり、該正孔注入／輸送層および／または発光層を吐出装置を用いて形成することを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の製造方法により得られる積層型有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機 E L 素子」という）の製造方法に関する。さらに詳しくは、対向する透明陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含み、かつ、少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られた発光ユニットを複数個有する積層型有機 E L 素子を効率よく製造する方法、及びこの製造方法により得られた積層型有機 E L 素子を備える表示装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

対向する陽極電極と陰極電極との間に、有機化合物からなる発光層を有する有機 E L 素子は、近年、低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている（例えば、非特許文献 1）。しかしながら、従来の有機 E L 素子は、素子寿命の観点では、ディスプレイ表示装置用途で必要とされる約  $100\text{ cd/m}^2$  程度の輝度でようやく 1 万時間を超える半減寿命が達成されるに至ったにすぎず、照明用途等で必要とされる約  $1000\text{ cd/m}^2$  ～ 約  $10000\text{ cd/m}^2$  程度の輝度で実用上必要な素子寿命を得ることは、現段階では依然として難しいとされている。

【0 0 0 3】

かかる問題を解決すべく、特許文献 1 には、対向する陽極電極と陰極電極との間に複数個の発光ユニットを有し、各発光ユニットがそれぞれ 1 層の等電位面を形成する層が可視光の透過率 50 % 以上の透明電極材料からなる有機 E L 素子が提案されている。

しかしながら、導電率の高い（比抵抗の高い）物質を使用して複数の発光ユニットを仕切った場合、面方向（基板に平行な方向）への導電性によって発光エリアが思い通りに規定することが困難な場合があった。また、この文献に記載された方法は生産性に劣るものであった。

【0 0 0 4】

特許文献 2 には、対向する陽極電極と陰極電極との間に少なくとも一層の発光ユニットを有する有機 E L 素子において、各発光層が少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、該電荷発生層が  $1.0 \times 10^2\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗を有する電氣的絶縁層であることを特徴とする有機 E L 素子が提案されている。この文献に記載された有機 E L 素子によれば、両電極間に所定電圧が印加されたとき、陰極と陽極が交差する領域に存在する複数の発光ユニットのみが（あたかも直列的に接続されたかのように）同時に発光して、従来型の有機 E L 素子では実現不可能であった高い量子効率（又は電流効率）を実現することができる。

【0 0 0 5】

しかしながら、この文献記載の有機 E L 素子の電荷発生層は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザービーム蒸着法、スパッタリング法等を用いる方法で形成しており、

10

20

30

40

50

、生産性が低いという問題があった。

したがって、電荷発生層を構成する有機材料を無駄にせず、簡便にかつ微細にパターンニングして成膜する手段の開発が要求されていた。

【非特許文献1】“有機ELのすべて”城戸淳二著、日本実業出版社（2003年2月20日）

【特許文献1】特開2003-45676号公報

【特許文献2】特開2003-272860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

本発明はかかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、前記特許文献2に記載されるがごとく、対向する陽極電極と陰極電極との間に少なくとも一層の発光ユニットを有する積層型有機EL素子において、各発光層が少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られてなる有機EL素子を、高い生産効率で製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、対向する陽極電極と陰極電極との間に少なくとも一層の発光ユニットを有する積層型有機EL素子において、各発光層が少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られてなる積層型有機EL素子を製造するに際し、電荷発生層を吐出装置を用いて形成すると、優れた性能を有する積層型有機EL素子を、高い生産効率で製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明の第1によれば、下記の(1)～(12)の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法が提供される。

(1) 対向する透明陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含み、かつ、少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られた発光ユニットを複数個有する積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記電荷発生層の少なくとも一つを吐出装置を用いて形成することを特徴とする積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

30

(2)  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気絶縁層である電荷発生層を形成することを特徴とする(1)の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0009】

(3) 可視光の透過率が50%以上の層である電荷発生層を形成することを特徴とする(1)又は(2)の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(4) 異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、該2種類の物質間で酸化還元反応によるラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成してなる電荷発生層を形成することを特徴とする(1)～(3)いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

40

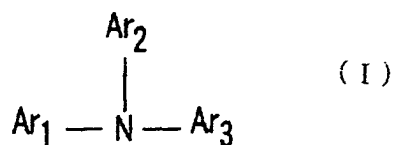
【0010】

(5) (a) イオン化ポテンシャルが5.7 eVより小さく、ホール輸送性すなわち電子供与性を有する有機化合物と、(b) 前記(a)の有機化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成しうる無機物質又は有機物質とからなる積層体又は混合層からなり、前記(a)成分と(b)成分との間で酸化還元反応による電荷移動錯体が形成しているものである電荷発生層を形成することを特徴とする(1)～(4)いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(6) 前記(a)成分として、一般式(1)

【0011】

【化 1】



【0012】

(式中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  及び  $\text{Ar}_3$  は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表す。) で示されるアリールアミン化合物を用いることを特徴とする (5) の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。 10

(7) 前記 (b) 成分の無機物質として、金属酸化物を用いることを特徴とする (5) または (6) の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0013】

(8) 前記 (b) 成分の無機物質として、金属ハロゲン化物を用いることを特徴とする (5) ~ (7) いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(9) 前記 (b) 成分の有機物質として、少なくとも 1 個のフッ素を置換基として有し、電子受容性を有する有機化合物を用いることを特徴とする (5) ~ (8) いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0014】

(10) 前記 (b) 成分の有機物質として、少なくとも 1 個のシアノ基を置換基として有し、電子受容性を有する有機化合物を用いることを特徴とする (5) ~ (9) いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(11) 前記発光ユニットを吐出装置を用いて形成することを特徴とする (1) ~ (10) いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(12) 前記発光ユニットが正孔注入／輸送層と発光層とからなり、該正孔注入／輸送層および／または発光層を吐出装置を用いて形成することを特徴とする (1) ~ (11) いずれかの積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0015】

本発明によれば、対向する陽極電極と陰極電極との間に少なくとも一層の発光ユニットを有する積層型有機 EL 素子において、各発光層が少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られてなる、高品質の積層型有機 EL 素子を、高い生産効率で製造することができる。 30

【0016】

本発明の第 2 によれば、本発明の製造方法により得られる積層型有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする表示装置が提供される。

本発明の表示装置は、高い生産効率で得られる高品質の積層型有機 EL 素子を備えるので、低価格で耐久性に優れ、低電力、かつ画像表示に優れる表示装置である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の積層型有機 EL 素子の製造方法及び表示装置について詳細に説明する。 40

## 1) 積層型有機 EL 素子の製造方法

本発明の積層型有機 EL 素子の製造方法は、対向する透明陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含み、かつ、少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られた発光ユニットを複数個有する積層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記電荷発生層の少なくとも一つを吐出装置を用いて形成することを特徴とする。

【0018】

本発明において、「発光ユニット」とは、少なくとも一層の発光層を含む層構造を有し、従来型有機 EL 素子の構成要素のうち陽極電極と陰極電極を除いた構成要素を指す。前 50

記「発光ユニット」としては、例えば、（陽極電極）／発光層／（陰極電極）、（陽極電極）／正孔注入／輸送層／発光層／（陰極電極）等の走行性を有するものが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、「電荷発生層」とは、電圧印加時において素子の陰極方向にホールを注入し、陽極方向に電子を注入する役割を果たす層のことをいい、好ましくは  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、より好ましくは  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗を有する電気絶縁性の層である。

【 0 0 2 0 】

図 1 に、本発明の製造方法により製造される積層型有機 EL 素子の一例の構造断面図を示す。図 1 に示す積層型有機 EL 素子は、陽極電極 2 と陰極電極 5 の間に、 $n$  個の発光ユニット（3-1～3- $n$ ）が、電荷発生層（4-1～4-（ $n-1$ ））で仕切られて形成されている。すなわち、ガラス基板（透明基板）1 の上に、順に、陽極電極を構成する透明陽極電極 2、発光ユニット 3-1、電荷発生層 4-1、発光ユニット 3-2、電荷発生層 4-2、・・・、電荷発生層 4-（ $n-1$ ）、発光ユニット 3- $n$  が繰り返され、最後に陰極電極 5 が積層されている。これらのうち、ガラス基板（透明基板）1、透明陽極電極 2、発光ユニット（3- $n$ ）（ただし、 $n$  は自然数を表す。以下にて同じ）、陰極電極 5 は周知の要素であり、電荷発生層（4- $n$ ）によって仕切られた複数の発光ユニット（3- $n$ ）が両電極間に存在する点が従来の有機 EL 素子と異なる。

【 0 0 2 1 】

以下、本発明の積層型有機 EL 素子の製造方法を、図 1 に示す積層型有機 EL 素子うち、図 2 に概略図として示す 2 層積層型の有機 EL 素子を例にとって、詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

図 2 に示す積層型有機 EL 素子は、下側から、透明基板 1、陽極電極 2、発光ユニット 3-1、電荷発生層 4-1、発光ユニット 3-2、陰極電極 5 から構成されている。また、発光ユニット 3-1 及び 3-2 はともに、正孔注入／輸送層 3 a と発光層 3 b の 2 層構造を有している。本実施形態では、上記層構成のうち、発光ユニット 3-1、電荷発生層 4-1、及び発光ユニット 3-2 を吐出装置を使用して形成するものである。

【 0 0 2 3 】

本実施形態に用いる吐出装置は、吐出物を吐出ヘッドによりインクジェット方式によって吐出するものであればよい。例えば、加熱発泡により気泡を発生し、液滴の吐出を行うサーマル方式の吐出手段、ピエゾ素子を利用する圧縮により、液滴の吐出を行なうピエゾ方式の吐出装置等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本実施形態に用いる吐出装置の一例を図 3 に示す。図 3 は、この発明の実施の形態に係る燃料電池を製造する際に用いられるインクジェット式の吐出装置 120 a の構成の概略を示す図である。この吐出装置 120 a は、基板上に吐出物を吐出するインクジェットヘッド 122 を備えている。このインクジェットヘッド 122 は、ヘッド本体 124 及び吐出物を吐出する多数のノズルが形成されているノズル形成面 126 を備えている。このノズル形成面 126 のノズルから吐出物、即ち、正孔注入／輸送層形成材料が吐出される。

【 0 0 2 5 】

また、吐出装置 120 a は、基板を載置するテーブル 128 を備えている。このテーブル 128 は、所定方向、例えば、X 軸方向、Y 軸方向及び Z 軸方向に移動可能に設置されている。また、テーブル 128 は、図中矢印で示すように X 軸に沿った方向に移動することにより、図示を省略するベルトコンベアにより搬送される処理基板をテーブル 128 上に載置して、吐出装置 120 a 内に取り込む。

【 0 0 2 6 】

また、インクジェットヘッド 122 には、ノズル形成面 126 に形成されているノズルから吐出される吐出物である、正孔注入／輸送層形成材料を収容しているタンク 130 が接続されている。即ち、タンク 130 とインクジェットヘッド 122 とは、吐出物を搬送する吐出物搬送管 132 によって接続されている。

## 【 0 0 2 7 】

この吐出物搬送管 1 3 2 は、吐出物搬送管 1 3 2 の流路内の帯電を防止するための吐出物流路部アース継手 1 3 2 a とヘッド部気泡排除弁 1 3 2 b とを備えている。このヘッド部気泡排除弁 1 3 2 b は、後述する吸引キャップ 1 4 0 により、インクジェットヘッド 1 2 2 内の吐出物を吸引する場合に用いられる。即ち、吸引キャップ 1 4 0 によりインクジェットヘッド 1 2 2 内の吐出物を吸引するときは、このヘッド部気泡排除弁 1 3 2 b を閉状態にし、タンク 1 3 0 側から吐出物が流入しない状態にする。そして、吸引キャップ 1 4 0 で吸引すると、吸引される吐出物の流速が上がり、インクジェットヘッド 1 2 2 内の気泡が速やかに排出されることになる。

## 【 0 0 2 8 】

また、吐出装置 1 2 0 a は、タンク 1 3 0 内に収容されている吐出物の収容量、即ち、タンク 1 3 0 内に収容されている吐出物の液面 1 3 4 a の高さを制御するための液面制御センサ 1 3 6 を備えている。この液面制御センサ 1 3 6 は、インクジェットヘッド 1 2 2 が備えるノズル形成面 1 2 6 の先端部 1 2 6 a とタンク 1 3 0 内の液面 1 3 4 a との高さの差  $h$  (以下、水頭値という) を所定の範囲内に保つ制御を行う。液面 1 3 4 a の高さを制御することで、タンク 1 3 0 内の吐出物 1 3 4 が所定の範囲内の圧力でインクジェットヘッド 1 2 2 に送られることになる。そして、所定の範囲内の圧力で吐出物 1 3 4 を送ること、インクジェットヘッド 2 2 から安定的に吐出物 1 3 4 を吐出することができる。

## 【 0 0 2 9 】

インクジェットヘッド 1 2 2 のノズル形成面 1 2 6 に対向して一定の距離を隔てて、インクジェットヘッド 1 2 2 のノズル内の吐出物を吸引する吸引キャップ 1 4 0 が配置されている。

## 【 0 0 3 0 】

この吸引キャップ 1 4 0 は、図 3 中に矢印で示す Z 軸に沿った方向に移動可能に構成されており、ノズル形成面 1 2 6 に形成された複数のノズルを囲むようにノズル形成面 1 2 6 に密着し、ノズル形成面 1 2 6 との間に密閉空間を形成してノズルを外気から遮断できる構成となっている。

## 【 0 0 3 1 】

吸引キャップ 1 4 0 によるインクジェットヘッド 1 2 2 のノズル内の吐出物の吸引は、インクジェットヘッド 1 2 2 が吐出物 1 3 4 を吐出をしていない状態、例えば、インクジェットヘッド 1 2 2 が、退避位置等に退避しており、テーブル 1 2 8 が破線で示す位置に退避しているときに行われる。

## 【 0 0 3 2 】

また、この吸引キャップ 1 4 0 の下方には、流路が設けられており、この流路には、吸引バルブ 1 4 2、吸引異常を検出する吸引圧検出センサ 1 4 4 及びチューブポンプ等からなる吸引ポンプ 1 4 6 が配置されている。また、この吸引ポンプ 1 4 6 等で吸引され、流路を搬送されてきた吐出物 1 3 4 は、廃液タンク 1 4 8 内に収容される。

## 【 0 0 3 3 】

なお、本実施形態においては、吐出装置として、正孔注入／輸送層形成材料を吐出する吐出装置、発光層形成材料を吐出する吐出装置、及び電荷発生層形成材料を吐出する吐出装置を用いるが、これらの吐出装置は、吐出物が異なる点を除けば、図 3 に示す吐出装置 1 2 0 a と同様の構成のものである。

## 【 0 0 3 4 】

次に、図 4 に示す工程図及び図面を参照して、図 2 に示す 2 層積層型有機 EL 素子の製造方法を詳細に説明する。

図 2 に示す 2 層積層型有機 EL 素子は、図 4 に示すように、バンク部形成工程 (S 2)、表面処理工程 (S 3)、正孔注入／輸送層 (I) 形成工程 (S 4)、発光層 (I) 形成工程 (S 5)、電荷発生層形成工程 (S 6)、正孔注入／輸送層 (I I) 形成工程 (S 7)、発光層 (I I) 形成工程 (S 8)、陰極電極形成工程 (S 9) を経て製造される。なお、製造工程は例示するものに限られるものではなく必要に応じてその他の工程が除かれ

10

20

30

40

50



る場合、また追加される場合もある。

【 0 0 3 5 】

#### スタート ( S 1 )

まず、バンク部形成工程 ( S 2 ) に供する基板 1 0 A を用意する。

基板 1 0 A の構造断面図を図 5 に示す。図 5 中、1 1 は透明基板、1 2 は回路素子部である。回路素子部 1 2 と基板 1 1 との間には、シリコン酸化膜からなる下地保護膜 1 6 が形成され、この下地保護膜 1 6 上に多結晶シリコンからなる島状の半導体膜 1 7 が形成されている。この半導体膜 1 7 の左右の領域には、ソース領域及びドレイン領域が高濃度陽イオン打ち込みによりそれぞれ形成されている。そして陽イオンが打ち込まれない中央部がチャネル領域となっている。なお、図 5 においては、ソース領域、ドレイン領域及びチャネル領域の区別を省略している ( 以下にて同じである ) 。

【 0 0 3 6 】

回路素子部 1 2 には、下地保護膜 1 6 及び半導体膜 1 7 を被う透明なゲート絶縁膜 1 8 が形成され、このゲート絶縁膜 1 8 上の半導体膜 1 7 のチャネル領域に対応する位置には、例えば A 1 、M o 、T a 、T i 、W 等から構成されるゲート電極 1 9 が形成されている。このゲート電極 1 9 及びゲート絶縁膜 1 8 上には、透明な第 1 層間絶縁膜 2 1 a と第 2 層間絶縁膜 2 1 b が形成されている。また、第 1 、第 2 層間絶縁膜 2 1 a 、2 1 b を貫通して、半導体膜 1 7 のソース領域、ドレイン領域にそれぞれ連通するコンタクトホール 2 2 a 、2 2 b が形成されている。

【 0 0 3 7 】

そして、第 2 層間絶縁膜 2 1 b 上には、I T O 等からなる透明な陽極電極 2 3 が所定の形状にパターニングされて形成され、この陽極電極 2 3 は、コンタクトホール 2 2 a を通じてソース領域に接続されている。

【 0 0 3 8 】

陽極電極材料としては、特に制限はなく、例えば、I T O ( インジウム・すず酸化物 ) 、I Z O ( インジウム・亜鉛酸化物 ) 等の透明導電材料を使用することができる。

【 0 0 3 9 】

また、第 1 層間絶縁膜 2 1 a 上には図示しない電源線が配設されており、この電源線 2 4 は、コンタクトホール 2 2 b を通じてドレイン領域に接続されている。

このように、回路素子部 1 2 には、各陽極電極 2 3 に接続された駆動用の薄膜トランジスタ 2 5 がそれぞれ形成されている。

【 0 0 4 0 】

#### バンク部形成工程 ( S 2 )

次に、図 5 に示した基板 1 0 A を、バンク部形成工程 ( S 2 ) に供する。この工程では、まず、第 2 層間絶縁膜 2 1 b 上に無機物バンク層 2 8 a を形成する。この無機物バンク層 2 8 a は、形成位置に無機物膜を形成した後、この無機物膜をフォトリソグラフィ技術等によりパターニングすることにより形成される。このとき、無機物バンク層 2 8 a の一部は陽極電極 2 3 の周縁部と重なるように形成される。

【 0 0 4 1 】

次いで、無機物バンク層 2 8 a 上に有機物バンク層 2 8 b を形成する。この有機物バンク層 2 8 b も、無機物バンク層 2 8 a と同様にフォトリソグラフィ技術等によりパターニングして形成される。このようにして、無機物バンク層 2 8 a と有機物バンク層 2 8 b とからなるバンク部 2 8 が形成される。また、これに伴い、各バンク部 2 8 間には、陽極電極 2 3 に対して上方に開口した開口部 2 9 が形成される。この開口部 2 9 は、画素領域を規定する。

【 0 0 4 2 】

#### 表面処理工程 ( S 3 )

次の表面処理工程 ( S 3 ) では、親液化処理及び撥液化処理が行われる。親液化処理を施す領域は、無機物バンク層 2 8 a の第 1 積層部及び陽極電極 2 3 の電極面である。これらの領域は、例えば酸素を処理ガスとするプラズマ処理によって親液性に表面処理される

。このプラズマ処理は、陽極電極 2 3 である I T O の洗浄等も兼ねている。また、親液化処理は、有機物バンク層 2 8 b の壁面部及び有機物バンク層 2 8 b の上面部にも施される。例えば、4 フッ化メタンを処理ガスとするプラズマ処理によって表面がフッ化処理（撥水性に処理）される。

【 0 0 4 3 】

この表面処理工程を行うことにより、後工程において、吐出装置を用いて機能層 2 7 を形成する際に、機能液滴を画素領域により確実に着弾させることができ、また、画素領域に着弾した機能液滴が開口部 2 9 から溢れ出るのを防止することが可能となる。

【 0 0 4 4 】

以上の工程を経ることにより、図 6 に示す表示装置基体 1 0 B が得られる。

10

この表示装置基体 1 0 B は、図 3 に示した（又はこれと同様の）液滴吐出装置のセットテーブル 1 2 8 に載置され、以下の正孔注入／輸送層（I）形成工程（S 4）、発光層（I）形成工程（S 5）及び電荷発生層形成工程（S 6）が行われる。

【 0 0 4 5 】

#### 正孔注入／輸送層（I）形成工程（S 4）

正孔注入／輸送層形成工程（S 4）では、図 3 に示す液滴吐出ヘッド 1 2 2 から正孔注入／輸送層形成材料を含む第 1 組成物を画素領域である各開口部 2 9 内に吐出する。その後、乾燥処理及び熱処理を行い、第 1 組成物に含まれる極性溶媒を蒸発させ、陽極電極（電極面 2 3 a）2 3 上に正孔注入／輸送層 2 7 a を形成する。

以上のようにして、図 7 に示す基板 1 0 C を得る。

20

【 0 0 4 6 】

#### 発光層形成工程（S 5）

次に、発光層形成工程（S 5）について説明する。

発光層は、図 3 に示すものと同様の吐出装置を用いて、発光層形成に用いる第 2 組成物を吐出して形成することができる。

【 0 0 4 7 】

発光層形成工程では、上述したように、正孔注入／輸送層 2 7 a の再溶解を防止するために、発光層形成の際に用いる第 2 組成物の溶媒として、正孔注入／輸送層 2 7 a に対して不溶な非極性溶媒を用いるのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

30

またその一方で、正孔注入／輸送層 2 7 a は、非極性溶媒に対する親和性が低いため、非極性溶媒を含む第 2 組成物を正孔注入／輸送層 2 7 a 上に吐出しても、正孔注入／輸送層 2 7 a と発光層 2 7 b とを密着させることができなくなるか、あるいは発光層 2 7 b を均一に塗布できないおそれがある。

【 0 0 4 9 】

そこで、非極性溶媒ならびに発光層形成材料に対する正孔注入／輸送層 2 7 a の表面の親和性を高めるために、発光層形成の前に表面処理（表面改質処理）を行うことが好ましい。この表面処理は、発光層形成の際に用いる第 2 組成物の非極性溶媒と同一溶媒またはこれに類する溶媒である表面改質材を、正孔注入／輸送層 2 7 a 上に塗布し、これを乾燥させることにより行う。

40

【 0 0 5 0 】

このような処理を施すことで、正孔注入／輸送層 2 7 a の表面が非極性溶媒になじみやすくなり、その後の工程で、発光層形成材料を含む第 2 組成物を正孔注入／輸送層 2 7 a に均一に塗布することができる。

【 0 0 5 1 】

すなわち、図 8 に示すように、各色のうちの何れか（図 8 の例では青色（B））に対応する発光層形成材料を含有する第 2 組成物（B'）を、機能液滴として画素領域（開口部 2 9）内に吐出ヘッド 1 2 2 a から打ち込む。画素領域内に打ち込まれた第 2 組成物（B'）は、正孔注入／輸送層 2 7 a に広がって開口部 2 9 内に満たされる。なお、万一、第 2 組成物が画素領域から外れてバンク部 2 8 の上面に着弾した場合でも、この上面は、上

50

述したように撥液処理が施されているので、第2組成物が開口部29内に転がり込み易くなっている。

【0052】

その後、乾燥工程等を行うことにより、吐出後の第2組成物を乾燥処理し、第2組成物に含まれる非極性溶媒を蒸発させ、図9に示すように、正孔注入／輸送層27a上に発光層27bが形成される。図9の場合、青色(B)に対応する発光層27bが形成されている。

【0053】

次いで、図8に示すのと同様の機能液滴吐出ヘッドを用い、上記した青色(B)に対応する発光層27bの場合と同様の工程を順次行い、他の色(赤色(R)及び緑色(G)) 10 に対応する発光層27bを形成する。

【0054】

なお、発光層27bの形成順序は、例示した順序に限られるものではなく、どのような順序で形成してもよい。例えば、発光層形成材料に応じて形成する順番を決める事も可能である。また、赤色(R)、緑色(G)及び青色(B)の3色の配列パターンとしては、ストライプ配列、モザイク配列及びデルタ配列等がある。

【0055】

発光層27bは、赤色(R)、緑色(G)又は青色(B)の何れかに発光するもので、発光層形成材料(発光材料)を含む第2組成物(機能液)を吐出することで形成される。第2組成物の溶媒(非極性溶媒)としては、正孔注入／輸送層27aに対して不溶な公知 20 の材料を用いることが好ましく、このような非極性溶媒を発光層27bの第2組成物に用いることにより、正孔注入／輸送層27aを再溶解させることなく発光層27bを形成することができる。そして、発光層27bでは、正孔注入／輸送層27aから注入された正孔と、陰極電極から注入される電子が発光層で再結合して発光するように構成されている。

【0056】

発光層形成材料としては、例えば、シアノポリフェニレンビニレン前駆体、色の有機発光材料として、2-13', 4'-ジヒドロキシフェニル)-3, 5, 7-トリヒドロキシ-1-ベンゾピリリウムパークロレートと、1, 1-ビス-(4-N, N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンとの混合物などの赤色発光材料； 30

ポリフェニレンビニレン前駆体、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-11-オキソ-1H, 5H, 11H-(1)ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]-キノリジン-10-カルボン酸と、1, 1-ビス-(4-N, N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンとの混合物などの緑色発光材料；

アルミニウムキノリノール錯体、トリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウムと、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-メチル-11-オキソ-1H, 5H, 11H-(1)ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]-キノリジンとの混合物などの青色発光材料；等が挙げられる。

【0057】

また、その他として、アロマティックジアミン誘導体(TPD)、オキシジアゾール誘 40 導体(PBD)、オキシジアゾールダイマー(OXD-8)、ジスチルアリーレン誘導体(DSA)、ベリリウム-ベンゾキノリノール錯体(Bebq)、トリフェニルアミン誘導体(MTDATA)、ルブレン、キナクリドン、トリアゾール誘導体、ポリフェニレン、ポリアルキルフルオレン、ポリアルキルチオフェン、アゾメチン亜鉛錯体、ポリフィリン亜鉛錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、フェナントロリンユウロピウム錯体が使用できるが、これに限られるものではない。

【0058】

より具体的には、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135361号公報、特開平2-135359号公報、特開平3-152184号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。これらの化合物は単独 50

で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0059】

以上のようにして、図10に示すように、陽極電極23上に機能層27、即ち、正孔注入／輸送層27a及び発光層27bが形成された基板10Dを得る。

【0060】

#### 電荷発生層(I)形成工程(S6)

次に、電荷発生層(I)形成工程(S6)に移行する。

電荷発生層は、図11に示す液滴吐出ヘッド122bから、電荷発生層形成材料を含む組成物を発光層27b及びバンク部28上の所定位置に吐出し、その後、乾燥処理及び熱処理を行うことで形成することができる。

10

【0061】

本実施形態で形成する電荷発生層は、好ましくは $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気絶縁性の層である。また、本実施形態で形成する電荷発生層は、可視光の透過率が50%以上の層であるのが好ましい。可視光の透過率が50%未満であると、生成した光が電荷発生層を通過する際に吸収され、複数の発光ユニットを有していても所望の量子効率(電流効率)が得られなくなるおそれがあるからである。

【0062】

用いる電荷発生層形成材料としては、電圧印加時において素子の陰極方向にホールを注入し、陽極方向に電子を注入する役割を果たす層を形成できるものであれば、特に制限されない。電荷発生層を形成する材料としては、無機物質でも有機物質でも使用可能であるが、異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、この2種類の物質間で酸化還元反応によるラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成しており、該電荷移動錯体中のラジカルカチオン状態とラジカルアニオン状態が、電圧印加時にそれぞれ陰極方向と陽極方向へ移動することにより、前記電荷発生層の陰極側に接する発光ユニットへホールを注入し、電荷発生層の陽極側に接する発光ユニットへ電子を注入するものであるのが好ましい。

20

【0063】

電荷発生層形成材料として用いることができる有機化合物としては、前記一般式(I)で示されるアリールアミン化合物、少なくとも1個のフッ素を置換基として有し、電子受容性を有する有機化合物が挙げられる。

30

【0064】

前記アリールアミン化合物としては、特に限定はないが、例えば、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が挙げられる。

【0065】

より具体的には、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1, 1-ビス(

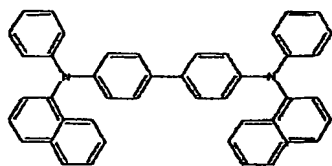
40

50

4-ジ-*p*-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルN-フェニルカルバゾール、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン、4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、2, 6-ビス(ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタレン、2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2, 6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4, 4'-'-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4, 4'-'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4, 4'-'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4, 4'-'-ビス(N, N-ジ-*p*-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミン、下記の式

【0066】

【化2】

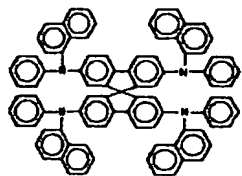


【0067】

で表される4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α-NPD)、下記の式:

【0068】

【化3】

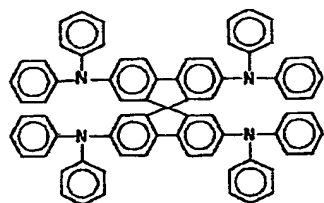


【0069】

で表されるスピロ-NPB、下記の式:

【0070】

【化 4】

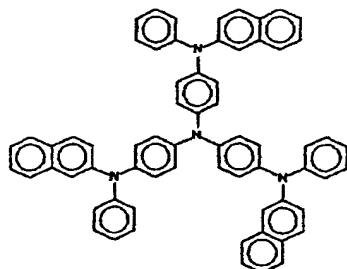


【 0 0 7 1 】

で表されるスピロ-TAD、下記の式：

【 0 0 7 2 】

【化 5】



【 0 0 7 3 】

で表される2-TNATA等が挙げられる。

なお、これらのアールアミン化合物はガラス転移点が90℃以上であるものが、素子の耐熱性の観点から望ましい。

本発明においては、その他、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【 0 0 7 4 】

また、少なくとも1個のフッ素を置換基として有し、電子受容性を有する有機化合物としては、DDQ（ジシアノジクロロキノン）、TNF（トリニトロフルオレン）、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、4F-TCNQ等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

前記電荷発生層形成材料として用いることができる無機化合物としては、酸化バナジウム（ $V_2O_5$ ）、酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）等の金属酸化物；塩化第2鉄、臭化第2鉄、ヨウ化第2鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、ヨウ化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム、5塩化アンチモン、5フッ化砒素、3フッ化ホウ素等の金属ハロゲン化物；等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

これらの中でも、前記電荷発生層形成材料として、（a）イオン化ポテンシャルが5.7 eVより小さく、ホール輸送性すなわち電子供与性を有する有機化合物、及び（b）前記（a）の有機化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成しうる無機物質又は有機物質からなる積層体又は混合層からなり、前記（a）成分と（b）成分との間で酸化還元反応による電荷移動錯体が形成しているもののがさらに好ましい。

【 0 0 7 7 】

また、一般に電子供与性を有する有機化合物が容易にラジカルカチオン状態となるにはイオン化ポテンシャルが5.7 eVより小さいことが望ましい。（a）成分の有機化合物のイオン化ポテンシャルが5.7 eV以上であると、（b）成分の物質と酸化還元反応を起こすことが難しくなり、結果的に本発明における電荷移動錯体の形成も困難になるからで

10

20

30

40

50

ある。

【 0 0 7 8 】

なお、電荷発生層を構成する2種類の化合物が酸化還元反応により電荷移動錯体を形成しうるものであるか否かは、分光学的分析手段によって確認することができる。具体的には、2種類の化合物がそれぞれ単独では、波長800～2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークを示さないが、2種類の化合物の混合膜では、波長800～2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークがあり、2種類の化合物間での電子移動を明確に示唆する存在（もしくは証拠）として確認することができる。

【 0 0 7 9 】

以上のようにして、図11に示すように、機能層27（発光層27b）及びバンク部28上に電荷発生層30が形成された基板10Eを得る。

【 0 0 8 0 】

正孔注入／輸送層（I I）形成工程（S 7）及び発光層（I I）形成工程（S 8）

次に、上記で得た基板10Eを用いて、前記バンク部の形成と同様にしてバンク部（I I）31を形成し、前記正孔注入／輸送層（I）の形成と同様にして、電荷発生層30上に正孔注入／輸送層（I I）32aを形成し（S 7）、前記発光層（I）と同様にして、正孔注入／輸送層（I I）32a上に発光層（I I）32bを形成する（S 8）。

以上のようにして、図12に示す基板10Fを得る。

【 0 0 8 1 】

なお、本実施形態においては、前記正孔注入／輸送層形成材料、発光層形成材料、及び電荷発生層形成材料を含むインク組成物は、次のような特性を有するのが好ましい。

【 0 0 8 2 】

インク組成物の粘度は好ましくは1～20mPa・sであって、特に好ましくは2～8mPa・sである。インク組成物の粘度が1mPa・s未満である場合、吐出量の制御が困難になるばかりでなく、固型分濃度が過少となり十分な膜を形成できないことがある。20mPa・sを超える場合、ノズル孔からインク組成物を円滑に吐出させることができない恐れがあり、ノズル孔を大きくする等の装置の仕様を変更する必要があることがある。更に粘度が大きい場合、インク組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰まり頻度が高くなる。

【 0 0 8 3 】

インク組成物の表面張力は好ましくは20～70mN/mであって、特に好ましくは25～45mN/mである。この範囲の表面張力にすることにより、インク吐出の際の飛行曲がりを抑えることができる。表面張力が20mN/m未満であると、インク組成物のノズル面上での濡れ性が増大するため、インク組成物を吐出する際、インク組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、インク組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、もちろんその頻度も高くなる。また、70mN/mを超えるとノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【 0 0 8 4 】

インクジェット用ヘッドに設けられたインク組成物を吐出するノズル面を構成する材料に対する接触角は好ましくは30°～170°であり、特に好ましくは35°～65°である。インク組成物がこの範囲の接触角を持つことによって、インク組成物の飛行曲がりを制御することができ、精密なパターンニングが可能となる。この接触角が30°未満である場合、インク組成物のノズル面を構成する材料に対する濡れ性が増大するため、表面張力の場合と同様、飛行曲がりが生じる。また、170°を超えると、インク組成物とノズル孔の相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【 0 0 8 5 】

ここで飛行曲がりとは、インク組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾

30

40

50

した位置が、目標位置に対して $50\mu\text{m}$ 以上のずれを生じることという。主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合やインク組成物の固型成分の付着による目詰まり等によって発生する。

【0086】

また、インク組成物の固型分濃度は、組成物全体に対して $0.01\sim 10.0\text{wt}\%$ が好ましく、 $0.1\sim 5.0\text{wt}\%$ が更に好ましい。固型分濃度が低すぎると必要な膜厚を得るために吐出回数が多くなってしまい量産効率が悪くなってしまう。また高すぎても粘度が高くなってしまい吐出性に影響を与える。

【0087】

上記固型分は室温での蒸気圧が $0.005\sim 50\text{mmHg}$ の少なくとも一つ以上の溶媒に溶解または分散していることが望ましい。沸きににくい溶媒を用いることによりインク組成物がノズル孔で乾燥し、増粘、凝集、固型分の付着が起こることを防ぐことができる。しかし、蒸気圧が $0.005\text{mmHg}$ を下回るような溶媒は、成膜過程で溶媒の除去が困難であるため適さない。

【0088】

このような溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン (NMP)、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 及びその誘導体等の非プロトン性環状極性溶媒、またはカルピトールアセテート (CA)、ブチルカルピトールアセテート (BCA) 等のグリコールエーテル系酢酸が挙げられる。CA、BCA等の溶媒は成膜性をあげる点でも有効である。一方、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、プロピルアルコール等の低級アルコールは表面張力、粘度の調整に有効であるが、揮発性が高いため、 $20\text{wt}\%$ 以下であることが望ましい。

【0089】

陰極電極形成工程 (S9)

最後に、陰極電極 (対向電極) 形成工程 (S9) に移行する。

陰極電極形成工程 (S9) では、発光層 (I1) 32b及びバンク部 (I1) 31の全面に陰極電極33 (対向電極) を、例えば蒸着法、スパッタ法、CVD法等によって形成する。この陰極電極33は、本実施形態においては、例えば、カルシウム層とアルミニウム層とを積層して形成している。

【0090】

陰極電極材料としては、一般的には仕事関数の小さい金属、またそれらを含む合金、金属化合物等が用いられることが多い。具体的にはLi等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Eu等の希土類金属等からなる金属単体、もしくは、これらの金属とAl、Ag、In等との合金等が挙げられる。また、陰電極と有機層との界面に金属ドーピングされた有機層を用いる構成 (特開平10-270171号公報、特開2001-102175号公報参照) では、陰電極は導電性材料であれば、その仕事関数等の性質は別段、制限とはならない。

【0091】

同様に、特開平11-233262号公報及び特開2000-182774号公報に開示した技術を使用して、陰極電極に接する有機層をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物により構成する場合、該錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属、例えば、Al、Zr、Ti、Si等の (熱還元性) 金属、もしくはこれらの金属を含有する合金を陰電極材料として使用することもできる。

これらの中でも、特に、配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが蒸着の容易さ、光反射率の高さ、化学的安定性等の観点から好ましい。

【0092】

また、特開2002-332567号明細書に記載された手法を用いてITO成膜を有機膜に損傷の無いスパッタリング法によって行う場合は、例えば、特開平10-270171号公報で記載されている金属ドーピングされた有機層を電子注入層に用いることで、



前述のITOやIZOのような透明導電材料を陰極材料に使用することも出来る。

このようにすることにより、陰極、陽極の両電極を透明として（有機膜も電荷発生層も同様に透明であるから）透明な発光素子を作ることにも出来るし、上述の一般的な有機EL素子の場合とは逆に、陽極を金属として陰極を透明電極とすることで、基板側にではなく成膜面側から光をとりだす構造とすることもできる。

以上のようにして、陰極電極33を形成して、図13に示す基板10Gを得る。

【0093】

その後は、この陰極電極33の上部に図示を省略する封止部材により封止する封止処理や配線処理等のその他の処理等を施すことにより、目的とする2層積層型の有機EL素子を得ることができる。

10

なお本実施形態では、陽極側から成膜を開始しているが、陰極側から成膜を開始することもできる。

【0094】

得られる本実施形態の積層型有機EL素子は、従来の有機EL素子とは異なり、発光位置がとびとびに分離して複数存在しているのが大きな特徴であるから、各発光位置から光反射電極までの光学膜厚が全て $1/4$ 波長の略奇数倍（ $\lambda \times (2n-1)/4$ 、ただし、 $n=1, 2, 3, \dots$ ）であるときに最も高効率の発光効率を得ることができる。

【0095】

また逆に、このような煩わしい厳密な膜厚調整の必要性から逃れるには、従来光反射電極であった陰極電極（この場合は陽極電極が透明電極となる）を黒色化して無反射電極とするか、もしくは（発光層からみて）該陰極電極方向に存在する少なくとも一層を光吸収層として機能させることが出来れば、該光干渉効果に起因する問題に考慮する必要がなくなる。この場合には反射光を利用できない結果となるが、少なくとも前述の相殺現象という最悪の事態を回避することができる。また逆に、光反射電極が陽極電極である場合は、該陽極電極それ自身か、該陽極電極方向に存在する少なくとも一層が光吸収機能を有していればよい。また、どちらか一方の電極側が光乱反射面を有していれば（この場合はもう一方の電極が透明電極となる）原理的には該光干渉効果に起因する問題に考慮する必要がなくなる。

20

【0096】

本発明によれば、下記(i)～(iv)に列挙した特徴を有する積層型有機EL素子を、高い生産効率で製造することができる。

30

【0097】

(i) 従来の有機EL素子においては、「外部回路で測定される電子(数)/秒に対する、光子(数)/秒の比」である量子効率の上限は、理論上、1(=100%)であったが、図1に示す有機EL素子においては理論上の限界はない。すなわち、電荷発生層によって仕切られた各発光ユニットの量子効率(各発光ユニットを(見かけ上)通過する電子(数)/秒と、各発光ユニットから放出される光子(数)/秒の比と定義される)の総和が積層型有機EL素子の量子効率となり、その値に上限はない。

【0098】

(ii) 従来の有機EL素子の輝度は、電流密度にほぼ比例し、高輝度を得るためには高い電流密度が必要であった。一方、素子寿命は電流密度に反比例するから、高輝度発光は素子寿命を短くする。これに対し、本発明により得られる積層型有機EL素子においては、例えば所望の電流密度においてn倍の輝度を得たい場合には、電極間に存在する同一の構成の発光ユニットをn個とすることで、電流密度を上昇させることなくn倍の輝度を実現できるので、素子寿命を長くすることができる。

40

【0099】

(iii) 従来型の有機EL素子は、駆動電圧の上昇は電力変換効率(W/W)の低下を招くだけであったが、図1に示す有機EL素子は、n個の発光ユニットを電極間に存在させると発光開始電圧も略n倍となり、量子効率もn倍となるので、理論上、電力変換効率(W/W)は変化しない。

50

【 0 1 0 0 】

(iv) 従来型の有機 EL 素子では、発光ユニットが 1 個しかないため、発光ユニットを構成する膜中に存在するピンホール等の影響で陰極陽極間に短絡を生じた場合には、無発光素子となり使用できないが、図 1 に示す有機 EL 素子では、一つの発光ユニットに短絡を生じたとしても、他の発光ユニットに短絡が生じていないのであれば、発光素子として使用可能である。

【 0 1 0 1 】

## 2) 表示装置

本発明の表示装置は、本発明の製造方法により得られた積層型有機 EL 素子を備えることを特徴とする。

本発明の表示装置において、有機 EL 素子の配置位置、大きさなどは特に制限されず、任意の位置に、所望の大きさのものを配置させることができる。

【 0 1 0 2 】

本発明の表示装置としては、例えば、テレビ（大型、中型）、パソコン用ディスプレイ、PDA、デジタルカメラ、カーナビゲーション用ディスプレイ等が挙げられる。

また、本発明の積層型有機 EL 素子は、電子ペーパーとしても好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 3 】

【図 1】 本発明により製造される積層型有機 EL 素子の層構成断面図である。

【図 2】 本発明により製造される 2 層積層型有機 EL 素子の層構成断面図である。

【図 3】 実施の形態に係るインクジェット式吐出装置の概略図である。

【図 4】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造方法の工程図である。

【図 5】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 6】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 7】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 8】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 9】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 10】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 11】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 12】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【図 13】 実施の形態に係る積層型有機 EL 素子の製造工程の断面図である。

【符号の説明】

【 0 1 0 4 】

1, 11…透明基板、2…陽極電極、3-1, 3-2, 3-n…発光ユニット、3a…正孔注入／輸送層、3b…発光層、4-1, 4-2, 4-(n-1)…電荷発生層、5…陰極電極、10A, 10B, 10C, 10D, 10E, 10F, 10G…基体、12…回路素子部、16…下地保護膜、17…半導体膜、18…ゲート絶縁膜、19…ゲート電極、21a…第 1 層間絶縁膜、21b…第 2 層間絶縁膜、22a, 22b…コンタクトホール、23…陽極電極、23a…陽極電極 23 の電極面、24…電源線、25…薄膜トランジスタ、27…機能層、27a…正孔注入／輸送層 (I)、27b…発光層 (I)、28 (28a+28b)…バンク部、28a…無機物バンク層、28b…有機物バンク層、29…開口部、30…電荷発生層、31…バンク部 (II)、32a…正孔注入／輸送層 (II)、32b…発光層 (II)、33…陰極電極、B'…第 2 組成物、122a, 122b…吐出ヘッド

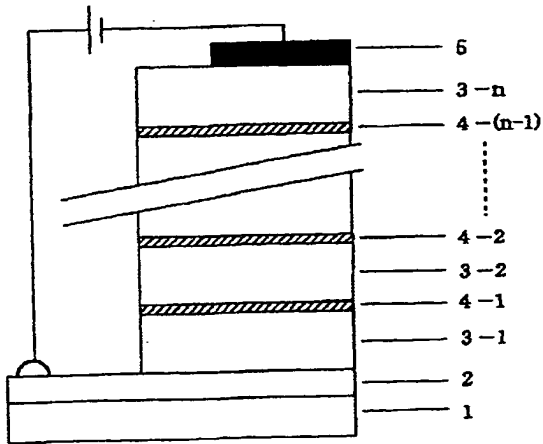
10

20

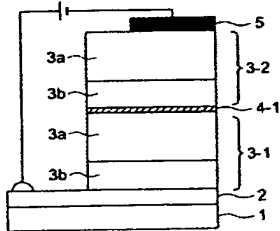
30

40

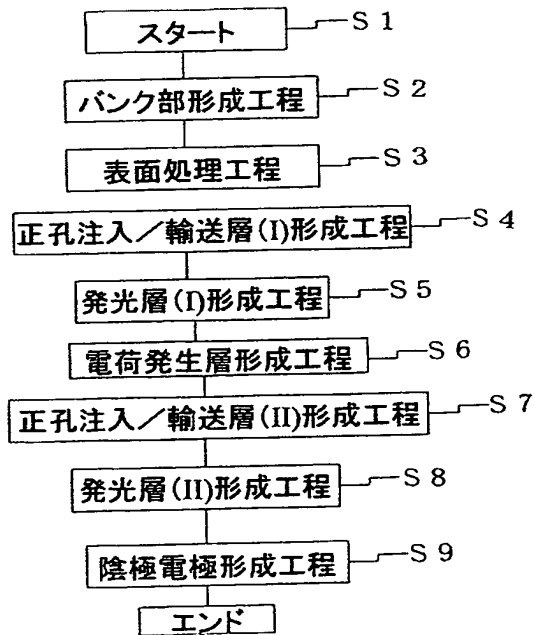
【 図 1 】



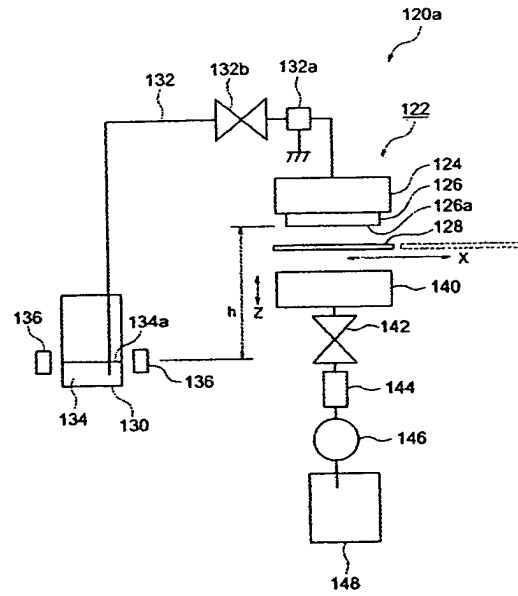
【 図 2 】



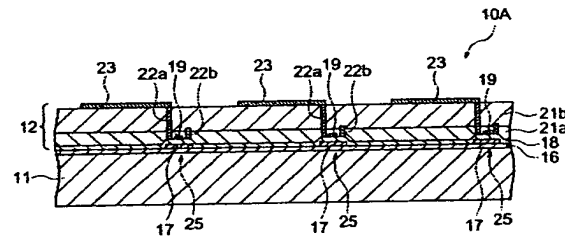
【 図 4 】



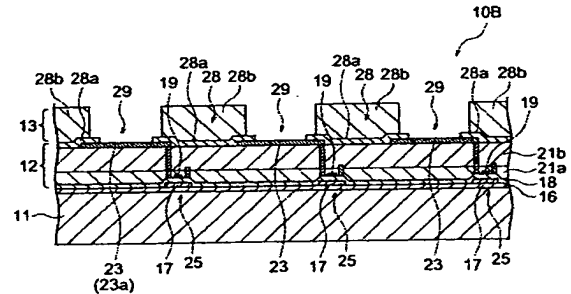
【 図 3 】



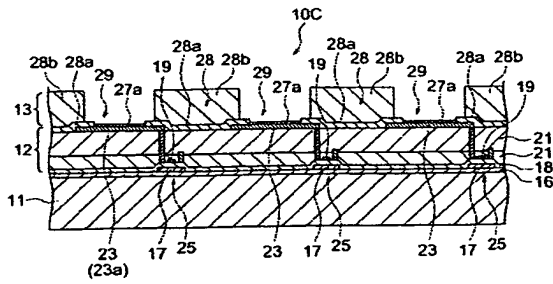
【 図 5 】



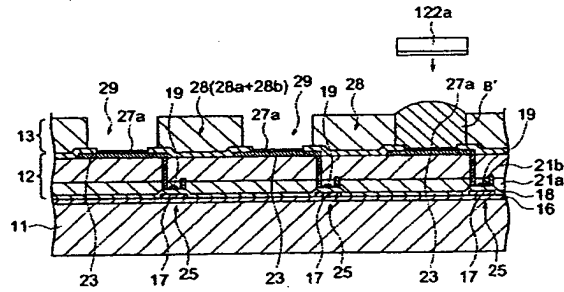
【 図 6 】



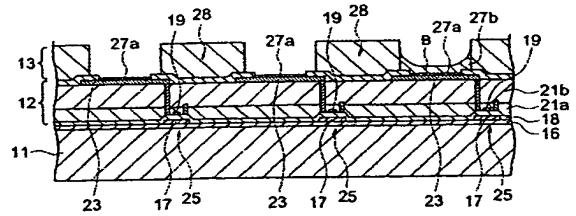
【 図 7 】



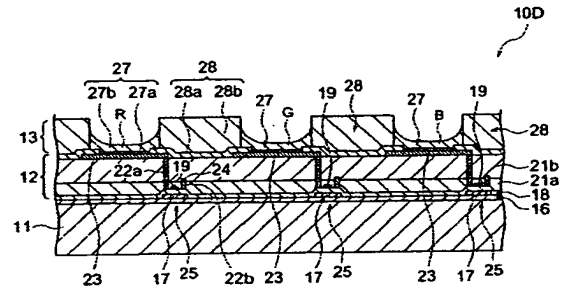
【 図 8 】



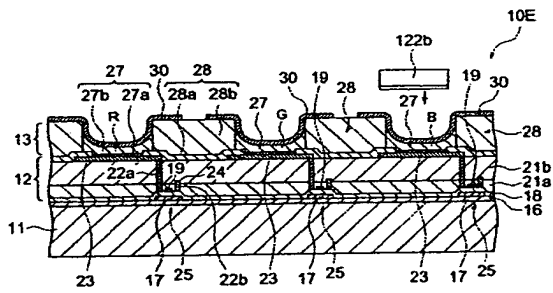
【 図 9 】



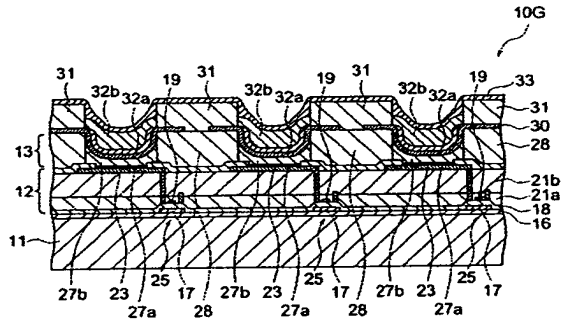
【 図 10 】



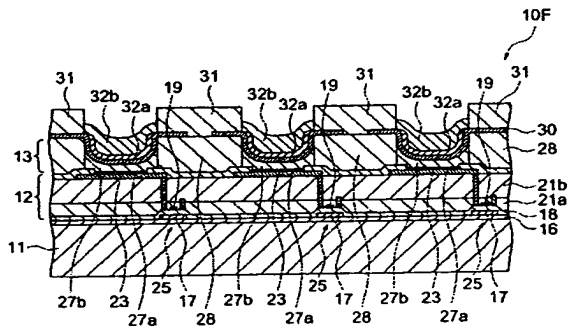
【 図 11 】



【 図 13 】



【 図 12 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	A
	H 0 5 B 33/22	B

Fターム(参考) 4D075 AC06 AC09 AC88 AC93 AE03 CA23 CB08 DA06 DB13 DC19  
DC24 EA07 EC01 EC02 EC07